

PCT
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : H01J 49/40, B01J 8/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/16949 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 23. April 1998 (23.04.98)
---	-----------	--

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/05278 (22) Internationales Anmeldedatum: 26. September 1997 (26.09.97) (30) Prioritätsdaten: 196 42 261.2 11. Oktober 1996 (11.10.96) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HOECHST RESEARCH & TECHNOLOGY DEUTSCH- LAND GMBH & CO. KG [DE/DE]; Brüningstrasse 50, D-65929 Frankfurt am Main (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WINDHAB, Norbert [DE/DE]; Akazienstrasse 28, D-65795 Hattersheim (DE); MICULKA, Christian [DE/DE]; Gebeschusstrasse 36, D-65929 Frankfurt am Main (DE). HOPPE, Hans-Ulrich [DE/DE]; Amselweg 11, D-65929 Frankfurt am Main (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AU, CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.
---	--

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR REVEALING A CATALYTIC ACTIVITY BY SOLID MATERIALS

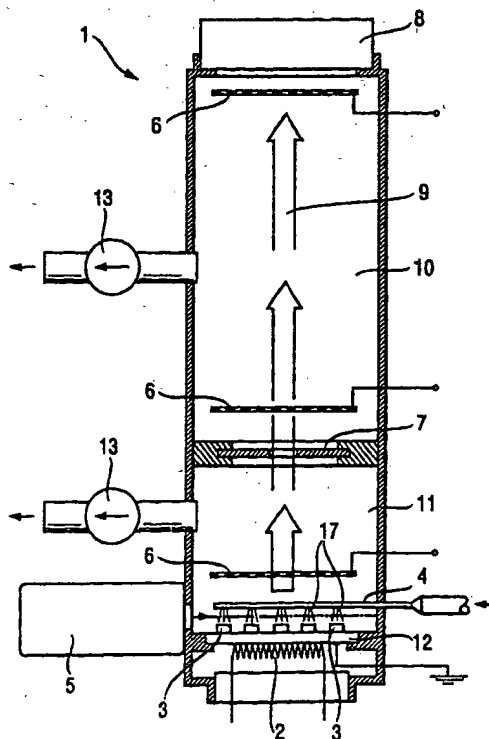
(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUM ERKENNEN DER KATALYTISCHEN AKTIVITÄT VON FESTSTOFFEN

(57) Abstract

Disclosed is a method for revealing a catalytic activity by solid materials, whereby one or more source materials are reacted in the presence of said solid materials. The method consists in bringing the source materials in contact with the solid materials and analyzing the obtained product(s) using a mass spectrometer, while focussing on the solid materials locally dissolved on the substrate. The inventive method advantageously enables the catalytic activity by solid materials to be revealed in identical conditions, either in a sequence or at the same time.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Erkennen der katalytischen Aktivität von Feststoffen, bei dem man ein oder mehrere Edukte in Gegenwart der Feststoffe zur Reaktion bringt, dadurch gekennzeichnet, daß die Feststoffe voneinander örtlich getrennt auf einem Träger vorliegen, daß man die Edukte mit den Feststoffen in Kontakt bringt, und daß man das oder die entstehenden Produkte mit einem Massenspektrometer bezüglich der Feststoffe auf dem Träger ortsauflöst analysiert. Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens sind im wesentlichen darin zu sehen, daß nunmehr ein schnelles serielles oder paralleles Erkennen der katalytischen Aktivität von Feststoffen unter identischen Bedingungen möglich ist.



LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LJ	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Beschreibung

Verfahren und Vorrichtung zum Erkennen der katalytischen Aktivität von Feststoffen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Erkennen der katalytischen Aktivität von Feststoffen bei dem man ein oder mehrere Edukte in Gegenwart der Feststoffe zur Reaktion bringt.

Verfahren der genannten Art sind dem Fachmann aus industriellen Anwendungen bekannt.

Diese Verfahren haben die Nachteile, daß große Substanzmengen und durch serielle Testung viel Zeit für sich wiederholende Schritte benötigt werden.

Im Rahmen der sogenannten „Kombinatorischen Chemie“ werden Bibliotheken von Substanzen hergestellt, wobei gleichzeitig viele Substanzen synthetisiert werden, allerdings in geringen Mengen (P. G. Schultz et al., Science 1995, 1738; Michael J. Natan, J. Am. Chem. Soc. 118, 1996, 8721-8722).

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren bereitzustellen, das mit geringeren Substanzmengen als bisher für ein reines Aktivitätsscreening auskommt und eine schnellere Untersuchung der Feststoffe erlaubt.

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren der eingangs genannten Art gelöst, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Feststoffe voneinander örtlich getrennt auf einem Träger vorliegen, daß man die Edukte mit den Feststoffen in Kontakt bringt und daß man das oder die entstehenden Produkte mit einem Massenspektrometer bezüglich der Feststoffe auf dem Träger orts aufgelöst analysiert.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren Verfahren zum Erkennen der katalytischen Aktivität von Feststoffen bei dem man ein oder mehrere Edukte in Gegenwart der Feststoffe zur Reaktion bringt, dadurch gekennzeichnet, daß die Feststoffe voneinander örtlich getrennt auf einem Träger vorliegen, daß man die Edukte mit den Feststoffen in Kontakt bringt und daß man das oder die entstehenden Produkte mit einem Massenspektrometer bezüglich der Feststoffe auf

dem Träger orts aufgelöst analysiert.

Bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens ergeben sich aus den jeweiligen Unteransprüchen.

Erfindungsgemäß wird zur Analyse ein Massenspektrometer verwendet. Massenspektrometer lassen eine Analytik bis hin zu wenigen Molekülen zu, auch Substanzgemische und Isotopengemische lassen sich direkt analysieren.

Eine erste bevorzugte Ausführungsform der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß mehrere Feststoffe, bevorzugt mehr als 20, ganz besonders bevorzugt mehr als 100, voneinander getrennt auf einem Träger vorliegen und dadurch gleichzeitig untersucht werden können.

In einer zweiten bevorzugten Ausführungsform können die Feststoffe beheizt oder gekühlt werden.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform besteht darin, daß das Massenspektrometer ein TOF-(Time of Flight) Massenspektrometer (Anordnung nach W. C. Wiley and I. H. McLaren Rev. Sci. Instr. 26, 12 1955, 1150-1157). ist. Es kann zur Analyse mit dem Massenspektrometer bevorzugt ein Multi-Channel-Plate-(MCP-) Detektor verwendet werden, besonders bevorzugt ein ortsauflösender MCP-Detektor (MCP-Array mit Phosphorschirm bzw. Fluoreszenzschirm), da dann gleichzeitig die Reaktionen an verschiedenen Stellen des obengenannten Trägers analysiert werden können. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Reaktion in einer ersten Vakuumkammer durchgeführt und die Analyse in einer zweiten Vakuumkammer, wobei beide Kammern durch eine Blende getrennt sind. Dies erlaubt eine erhöhte Beströmungsrate des Trägers, um sicherzugehen, daß genug Edukt mit dem Feststoff in Kontakt gebracht werden kann, ohne den spektroskopischen Untergrund durch Gaszufuhr zu sehr anzuheben. Es kann im Analysenraum oder im Reaktionsraum mittels Vakuumpumpen ein Druck $\leq 10^{-5}$ mbar, besonders bevorzugt $\leq 10^{-6}$ mbar, ganz besonders bevorzugt $\leq 10^{-7}$ mbar, eingestellt werden. Im Reaktionsraum kann der wahre Druck unmittelbar über den Feststoffen je nach Beströmung bis zu

Atmosphärendruck vom Vakuum abweichen. Feste Edukte oder Edukte mit besonders geringem Dampfdruck können auch direkt vor Evakuierung des Systems durch - vom Fachmann Batch-Verfahren genannten - einmaligen Auftragen mit dem potentiell katalytisch aktiven Feststoff in Kontakt gebracht werden.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform ist dadurch gekennzeichnet, daß der oder die einzelnen Feststoffe in einer Menge kleiner als 1 mg, bevorzugt kleiner als 0,1 mg, besonders bevorzugt kleiner als 0,01 mg, ganz besonders bevorzugt kleiner 0.001 mg, vorliegen. Dies ermöglicht ein Aktivitätsscreening an eingangs genannten, literaturbekannten Substanzbibliotheken (Pools).

Als zusätzliche Ausführungsformen der Analyse kann man auch eine Einrichtung zum Fokussieren des Molekularstrahls verwenden, um z.B. in einem ortsauflösenden Detektor die Zuordnung der Reaktionsprodukte zu den einzelnen Trägerpositionen (Feststoffe) durch die Blende zu ermöglichen.

Eine weitere zusätzliche Ausführungsform ist eine fragmentierungsarme Ionisation der Produkte durch Laserpuls (T. Baumert, J. L. Herek, A. H. Zewail J. Chem. Phys, 99 (6), 1993, 4430-4440), die verhindert, daß Produktmoleküle vor Erreichen des Detektors in leichtere Fragmente zerfallen und so die Produktanalytik verfälschen.

Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens sind im wesentlichen darin zu sehen, daß nunmehr ein schnelles serielles oder paralleles Erkennen der katalytischen Aktivität von Feststoffen bei kleinsten Mengen unter identischen Bedingungen möglich ist.

Zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren eignet sich besonders eine Vorrichtung enthaltend eine oder mehrere Vakuumkammern, einen Katalysatorträger und ein Massenspektrometer.

Es eignet sich weiter besonders eine Vorrichtung, die Gegenstand der Erfindung ist, aufweisend eine Vakuumkammer, an der ein Massenspektrometer angeordnet ist und die mindestens einen Eingang für Gas aufweist, dadurch gekennzeichnet, daß der oder jeder Eingang als Träger für Feststoffe ausgebildet ist und mindestens eine Kapillare aufweist, wobei die Zahl der Kapillaren jede ganze Zahl von 1 bis

mindestens 100 sein kann.

Eine erste besondere Ausgestaltung dieser Vorrichtung ist dadurch gekennzeichnet, daß die oder jede Kapillare einen Durchmesser aus dem Bereich von 5 bis 100, bevorzugt 10 bis 50 μm hat. Bei geeigneter Wahl von Durchmesser und Länge der Kapillare(n) kann das Gas auch mit Atmosphärendruck und auch mit Überdruck (größer als 1 bar absolut) auf die Feststoffe geleitet werden.

Eine zweite besondere Ausgestaltung dieser Vorrichtung ist dadurch gekennzeichnet, daß der oder jeder Träger die Form einer Platte hat und zu dem Detektorteil des Massenspektrometers in einem Winkel von 30 bis 60°, bevorzugt 45° geneigt ist.

Im folgenden wird eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens anhand der in den Figuren 1 und 2 dargestellten Skizze der erfindungsgemäßen Vorrichtungen näher erläutert, ohne daß dadurch beabsichtigt ist, die Erfindung in irgendeiner Weise zu beschränken.

Die Fig. 1 zeigt eine schematische Darstellung einer Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens, Fig. 2 eine Prinzipskizze eines Beispiels einer Anordnung zur ortsauflösenden Analyse, Fig. 3 das Massenspektrum einer Beispielmessung.

Die Vorrichtung 1 weist zwei Hochvakuumkammern 10, 11 auf, von denen vor allem die Kammer 11 nicht immer auf Hochvakuum evakuiert zu sein braucht. Die Evakuierung erfolgt mittels Pumpen 13. Die Feststoffe 3 befinden sich auf einem Träger 12, der mit einer Heizung 2 ausgerüstet ist. Die Feststoffe 3 liegen voneinander räumlich getrennt vor, z.B. in Form von Filmflecken. Weiter ist eine Eduktgemischkapillare 4 mit mehreren Öffnungen zur Bestromung der Feststoffe 3 mit gasförmigen Edukten 17 vorhanden, ein Ionisations-Laser 5, gepulste Beschleunigungselektroden 6 und eine Blende 7, die im Zusammenwirken einen Molekular(-ionen-)strahl 9 erzeugen, der mit einem MCP-Detektor 8, analysierbar ist. Die übliche Elektronik zur Steuerung und Datenerfassung ist nicht aufgeführt.

Durch die Eduktgemischkapillare 4 wird ein gasförmiges Eduktgemisch 17 auf die zu untersuchenden Feststoffe 3 geleitet, die sich in der Hochvakuumkammer 11

befinden. Dabei ist es günstig, daß die Kapillaröffnungen sehr nahe an den Feststoffpositionen des Trägers 12 positioniert sind. Dadurch kann der wahre Druck unmittelbar an den Feststoffen 3 beträchtlich vom Hochvakuum abweichen, je nach Eduktstrom 17 bis auf Atmosphärendruck. Durch den Kontakt der Edukte 17 mit einem katalytisch aktiven Feststoff 3 entsteht ein Produkt oder ein Produktgemisch, das (im speziellen Fall) durch den gepulsten Laser 5 ionisiert wird. Der über die gepulsten (Trigger-) Elektroden 6 beschleunigte, ionisierte Molekularstrahl 9 wird im MCP-Detektor 8 detektiert. Unterschiedliche Masse erzeugt unterschiedliche Flugzeit woraus man in bekannter Weise ein herkömmliches Massenspektrum erhält.

Im Fall der besonderen Ausgestaltung gemäß Fig.2 sind Blende 7 und Träger 12 vereinigt. Das Produktgemisch gelangt durch Kapillaren 14, die sich in der Blende 7 (dem Träger 12) befinden und in den Feststoffen fortgesetzt sind und die einen genügend hohen Druckabfall zwischen den Kammern 10,11 erzeugen, in die Kammer 10 zur Analyse. Der Detektor 8 weist mehrere Kanäle 15 auf, die mittels eines Blendensystems 16 den Positionen der Feststoffe 3 auf dem Träger 12 zugeordnet sind. Infolge der geneigten Anordnung der Blende 7 relativ zum Detektor 8 kann über die um ΔX unterschiedlichen Abstände der einzelnen Feststoffpositionen aus der daraus resultierenden, um Δt unterschiedlichen Flugzeit t der einzelnen Ionen ebenfalls auf die Position des zum detektierten Signals gehörigen Feststoffs 3 geschlossen werden. Eine andere Möglichkeit, die Position zu bestimmen, ist, die einzelnen Feststoffpositionen, d.h. die Ausgänge der jeweiligen Kapillaren 14 einzeln mit dem Laser zu ionisieren.

Das nachfolgend beschriebene Experiment demonstriert bezugnehmend auf Fig. 2 beispielhaft die vorzüglichen Eigenschaften der Erfindung.

Ein bekannter Katalysator (Sohio-Kat zur Acrolein-Synthese durch Luftoxidation von Propen) wurde auf einem Träger (12,7) über eine kurze Kapillare (14) mit einem Durchmesser zwischen 10-50 μm direkt mit einer Vakuumkammer (10) verbunden, so daß der Katalysator (3) mit etwas Überdruck mit einem Eduktgemisch 17 aus

30,2 Vol. % Propylen 2.5
 15,2 Vol. % Sauerstoff 4.5
 Rest Stickstoff 5.0

begast werden konnte, ohne daß der Detektor durch den Gashintergrund gesättigt wurde. Geheizt wurde die ganze Halterung von außen mit einem Platindrahtwendel (2) mit Konstant-Speisespannung, unter der Kontrolle eines handelsüblichen Thermoelements.

Zur Anregung wurde ein Titan-Saphir-LASER (5) mit CPA-Verstärkung verwendet, der über eine Linse (nicht gezeigt) auf die Kapillaröffnung in Kammer 10 gelenkt wurde. Detektiert wurde mit einer 1-Zoll-MCP-PLATE, die Flugzeit wurde mit einem handelsüblichen GHz-Oszilloskop registriert.

Mit bekannten Restgas-Massen wurde die TOF-Massen-Korrelation im Bereich von 0 - 60 amu (atomic mass unit) geeicht:

$$m \approx k \cdot t^2$$

$$k = \text{Eichkonstante in } \frac{\text{amu}}{\mu\text{s}^2} \quad \text{mit } k \sim \frac{1}{X^2}$$

X = Abstand zwischen Ionenquelle und Detektor

Während das Produktsignal (Acrolein) während der Begasung um Größenordnungen über dem Hintergrund des Restgasspektrums lag, konnte ein relativ schnelles Abklingen nach Abschaltung der Begasung bestimmt werden. Die Fig. 3 zeigt den Vergleich der kleinsten noch über dem Restgas zweifelsfrei nachweisbaren Produktanteil 10 Sekunden nach Begasungsstop (unteres Spektrum) und dem Restgasspektrum (oberes Spektrum). So kann die Begasung auch zur (langsameren) Ortsauflösung genutzt werden.

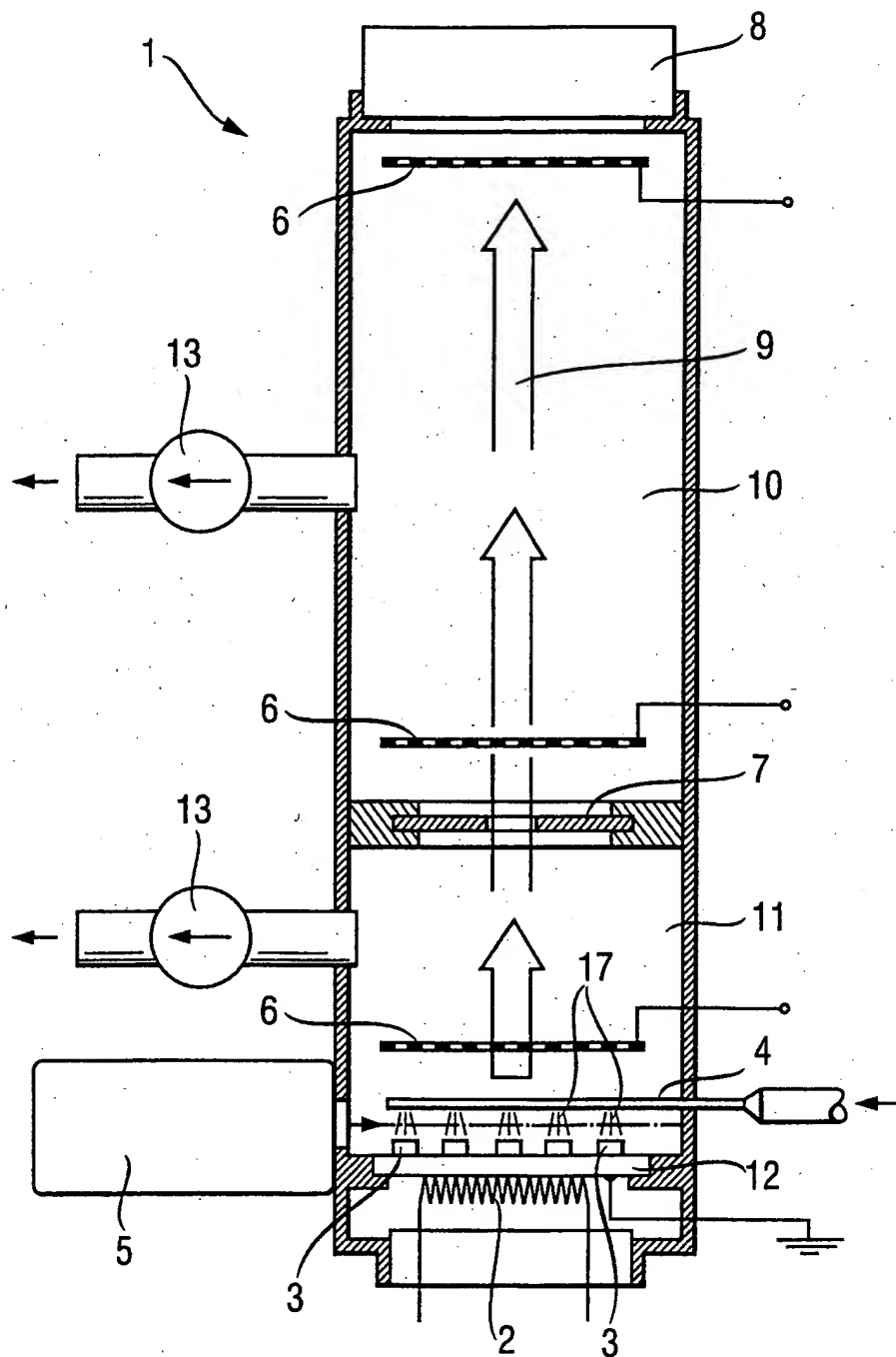
Patentansprüche

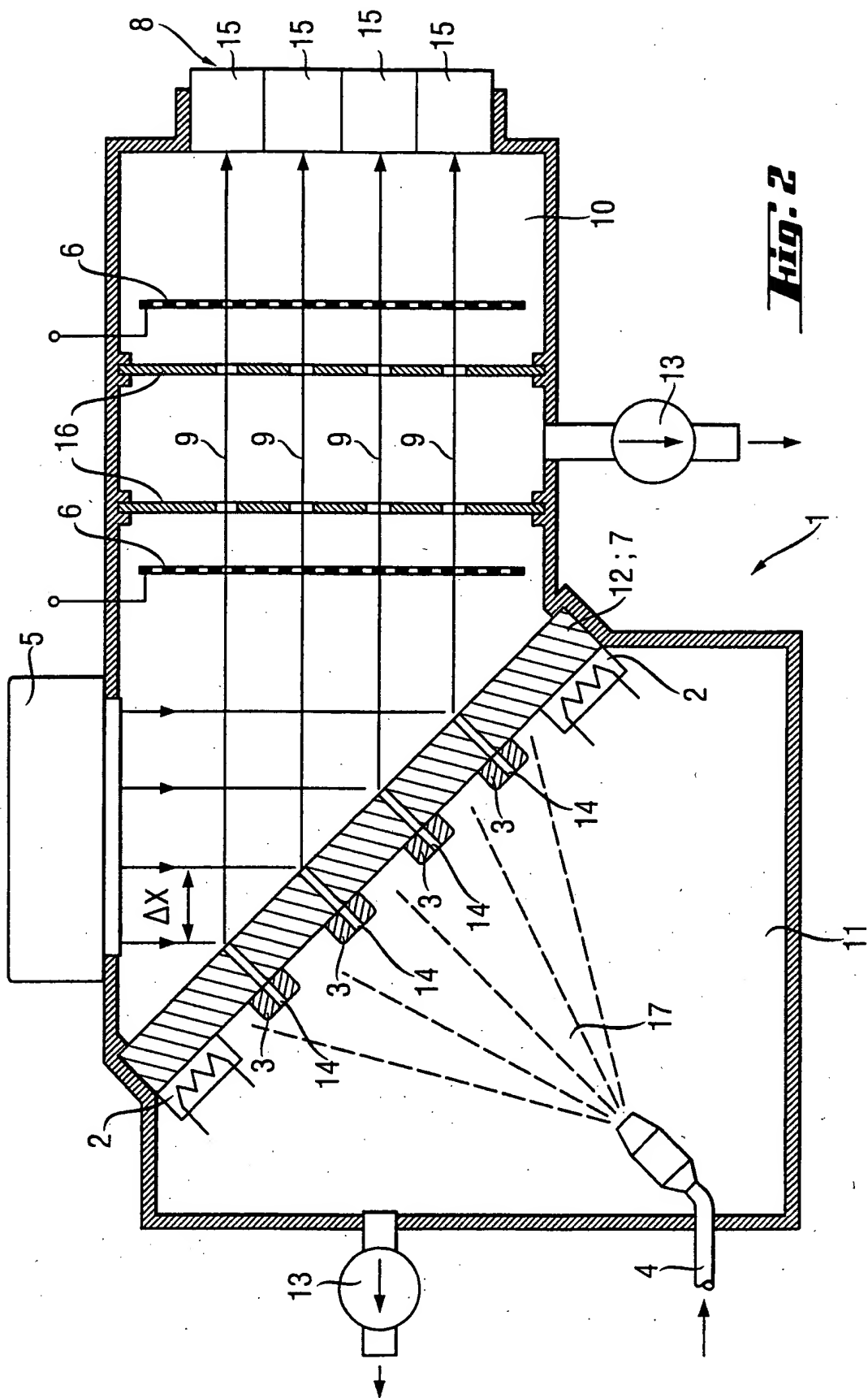
1. Verfahren zum Erkennen der katalytischen Aktivität von Feststoffen bei dem man ein oder mehrere Edukte in Gegenwart der Feststoffe zur Reaktion bringt, dadurch gekennzeichnet, daß die Feststoffe (3) voneinander örtlich getrennt auf einem Träger (12) vorliegen, daß man die Edukte (17) mit den Feststoffen (3) in Kontakt bringt und daß man das oder die entstehenden Produkte mit einem Massenspektrometer (8) bezüglich der Feststoffe (3) auf dem Träger (12) ortsaufgelöst analysiert.
2. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß man zur Analyse ein TOF-Massenspektrometer verwendet.
3. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktion in einer ersten Vakuumkammer (11) durchführt und die Analyse in einer zweiten Vakuumkammer (10), wobei beide Kammern durch eine Blende (7) getrennt sind.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß im Raum zur Analyse der Produkte oder im Reaktionsraum ein Druck $\leq 10^{-5}$ mbar eingestellt wird.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Masse an einzeltem Feststoff weniger als 1 mg beträgt.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Masse an einzeltem Feststoff weniger als 0,1 mg beträgt.
7. Verwendung einer Vorrichtung (1) enthaltend eine oder mehrere Vakuumkammern (10,11), einen Katalysatorträger (12) und ein Massenspektrometer (8) zur Durchführung des Verfahrens nach einem oder

mehreren der Ansprüche 1-6.

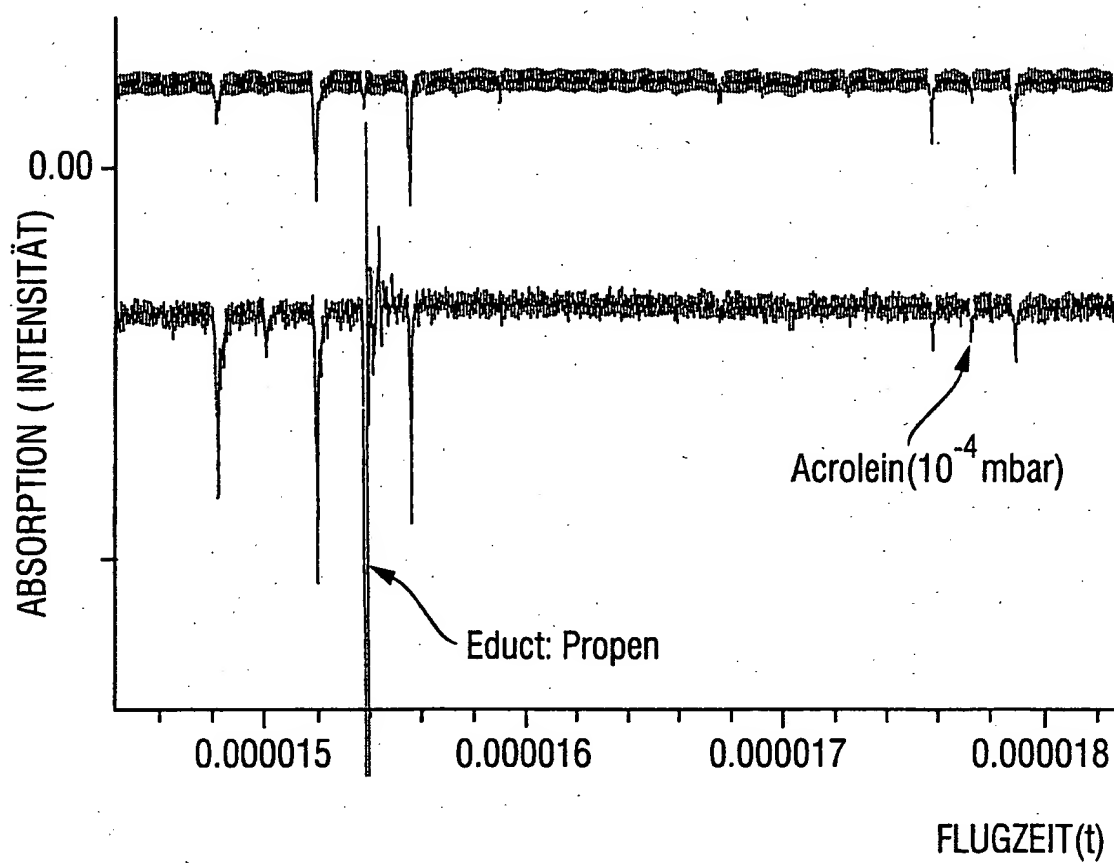
8. Vorrichtung, insbesondere zur Durchführung des Verfahrens nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, aufweisend eine Vakuumkammer (10), an der ein Massenspektrometer (8) angeordnet ist und die mindestens einen Eingang für Gas aufweist, dadurch gekennzeichnet, daß der oder jeder Eingang als Träger (12) für Feststoffe (3) ausgebildet ist und mindestens eine Kapillare (14) aufweist.
9. Vorrichtung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die oder jede Kapillare (14) einen Durchmesser aus dem Bereich von 5 bis 100, bevorzugt 10 bis 50 μm hat.
10. Vorrichtung nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß der oder jeder Träger (12) die Form einer Platte hat und zu dem Detektorteil des Massenspektrometers (8) in einem Winkel von 30 bis 60°, bevorzugt 45° geneigt ist.

1 / 3

**Fig. 1**



3 / 3

Fig. 3 MASSENSPEKTRUM EINER BEISPIELMESSUNG

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 H01J49/40 B01J8/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 H01J B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 009, no. 037 (P-335), 16 February 1985 -& JP 59 178358 A (HIROYOSHI INOUE), 9 October 1984, see abstract	1,7
A	----	8
A	EP 0 266 334 A (MONSANTO CO) 4 May 1988 see abstract	1,7,8
A	----- US 5 498 545 A (VESTAL MARVIN L) 12 March 1996 see column 9, last paragraph - column 10, paragraph 3	1,7,8

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.*** Special categories of cited documents :****"A"** document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance**"E"** earlier document but published on or after the international filing date**"L"** document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)**"O"** document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means**"P"** document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed**"T"** later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention**"X"** document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone**"Y"** document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.**"&"** document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 December 1997

Date of mailing of the international search report

23/12/1997

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hulne, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/05278

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0266334 A	04-05-88	DE 3787436 D	21-10-93
		DE 3787436 T	27-01-94
		JP 63126538 A	30-05-88
		JP 6281623 A	07-10-94
		JP 6198161 A	19-07-94
		US 5009849 A	23-04-91
		US 5264183 A	23-11-93
US 5498545 A	12-03-96	AU 2960895 A	22-02-96
		EP 0771470 A	07-05-97
		WO 9603768 A	08-02-96

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 H01J49/40 B01J8/00		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 H01J B01J		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 009, no. 037 (P-335), 16. Februar 1985 -& JP 59 178358 A (HIROYOSHI INOUE), 9. Oktober 1984,	1,7
A	siehe Zusammenfassung	8
A	EP 0 266 334 A (MONSANTO CO) 4. Mai 1988 siehe Zusammenfassung	1,7,8
A	US 5 498 545 A (VESTAL MARVIN L) 12. März 1996 siehe Spalte 9, letzter Absatz - Spalte 10, Absatz 3	1,7,8
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> <input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen </div> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie </div> </div>		
<div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
9. Dezember 1997		23/12/1997
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Hulne, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/05278

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0266334 A	04-05-88	DE 3787436 D	21-10-93
		DE 3787436 T	27-01-94
		JP 63126538 A	30-05-88
		JP 6281623 A	07-10-94
		JP 6198161 A	19-07-94
		US 5009849 A	23-04-91
		US 5264183 A	23-11-93
US 5498545 A	12-03-96	AU 2960895 A	22-02-96
		EP 0771470 A	07-05-97
		WO 9603768 A	08-02-96

